



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 59 084.2

**Anmeldetag:** 17. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** HILTI Aktiengesellschaft,  
Schaan/LI

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Schicht-  
silikat-Intercalationsverbindungen, die dabei  
erhaltenen Intercalationsverbindungen und  
deren Verwendung

**IPC:** C 01 B 33/44

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 15. Mai 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag



Wehner

# TER MEER STEINMEISTER & PARTNER GbR

PATENTANWÄLTE - EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

Dr. Nicolaus ter Meer, Dipl.-Chem.  
Peter Urner, Dipl.-Phys.  
Gebhard Merkle, Dipl.-Ing. (FH)  
Bernhard P. Wagner, Dipl.-Phys.  
Mauerkircherstrasse 45  
D-81679 MÜNCHEN

Helmut Steinmeister, Dipl.-Ing.  
Manfred Wiebusch

Artur-Ladebeck-Strasse 51  
D-33617 BIELEFELD

Case: C080 Schichtsilikat

17.12.2002  
tM/hg

**Hilti Aktiengesellschaft**  
Feldkircherstrasse 100  
9494 Schaan  
**Liechtenstein**

---

**Verfahren zur Herstellung von Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen,  
die dabei erhaltenen Intercalationsverbindungen und deren Verwendung**

---

1

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen mit erhöhtem Expansionsvolumen und/oder modifizierter Onset-Temperatur durch Einlagerung von Intercalatverbindungen in native, blähfähige Schichtsilikate, insbesondere nativen Vermiculit, die dabei erhaltenen Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen und deren Verwendung als Intumeszenzmaterial, welches als intumeszierendes Brandschutzadditiv und/oder in geblähter Form als Additiv für die Herstellung von Flammenschutz-Materialien, sowie für die Herstellung von hochtemperaturbeständigen Isolations- und Dämmplatten und Dichtungen, insbesondere für Brandschutz-Abdichtungen von Durchbrüchen, Durchführungen und sonstigen Öffnungen in Wänden, Böden und/oder Decken von Gebäuden eingesetzt werden kann.

15

Blähfähiger Vermiculit und andere expandierbare Schichtsilikat-Verbindungen zeichnen sich aufgrund ihrer hohen Hitzebeständigkeit, der guten Isolations- und Dichtungseigenschaften aus und finden vorrangig als Verpackungs- und Adsorptionsmaterialien Verwendung. Darüber hinaus besitzen sie als intumeszierende Additive in Brandschutzprodukten aufgrund ihrer Unbrennbarkeit einen entscheidenden Vorteil gegenüber den üblichen Blähgraphitmaterialien.

20

Blähfähige Schichtsilikate, wie beispielsweise Vermiculit, sind aus Octaeder- und Tetraeder-Schichten aufgebaut, zwischen denen austauschbare Kationen, wie Magnesium- und Aluminium-Kationen eingelagert sind, deren Verhältnis je nach Herkunft des Schichtsilikats variiert. Aufgrund des Vorhandenseins von Zwischenschichtwasser unterliegen solche blähfähigen Schichtsilikate beim Erhitzen einer Expansion, welche dadurch hervorgerufen wird, daß das Zwischenschichtwasser bei höherer Temperatur spontan freigesetzt wird und zur Folge hat, daß die Schichten auseinander gedrängt werden. Die Temperatur, bei der der Expansionsvorgang einsetzt, wird als Onset-Temperatur bezeichnet, die beispielsweise bei nativem blähfähigem Vermiculit, wie er in dem nachfolgenden Vergleichsbeispiel eingesetzt wird, bei 320°C liegt.

30

35

Solche blähfähigen Schichtsilikate werden ebenso wie Blähgraphit aufgrund dieses thermischen Expansionsverhaltens als intumeszierendes Brandschutz-

1     additiv für die Herstellung von Flammgeschutzzusammensetzungen für bei-  
spielsweise Brandschutz-Abdichtungen von Durchbrüchen, Durchführungen  
und sonstigen Öffnungen in Wänden, Böden und/oder Ecken von Gebäuden  
eingesetzt. Im Brandfall dehnt sich das in der Flammschutz-Zusammenset-  
5     zung vorliegende blähfähige Schichtsilikat aus, was zur Folge hat, daß auch  
nach dem Abbrennen des Matrixmaterials der Flammschutz-Zusammenset-  
zung die abzudichtende Öffnung während einer weiteren Zeitdauer durch die  
Ausdehnung des Schichtsilikats verschlossen bleibt.

10    Für solche Brandschutz-Abschottungssysteme werden je nach Art und mate-  
rieller Beschaffung der Rohrdurchführungen unterschiedliche Anforderungen  
gestellt. So ist beispielsweise bei den sehr schnell schmelzenden und verbren-  
nenden Polyethylenrohren ein Verschließen der entstehenden Öffnung inner-  
halb kürzester Zeit erforderlich, was eine hohe Expansionsgeschwindigkeit  
15    und ein großes Expansionsvolumen des intumeszierenden Materials voraus-  
setzt. Demzufolge ist ebenso wie bei der Onset-Temperatur auch hinsichtlich  
dieser Parameter ein hohes Maß an Variabilität notwendig, um beispielsweise  
bei der Herstellung solcher Brandschutzmaterialien das Ausdehnungsverhal-  
ten des intumeszierenden Flammschutz-Materials gezielt auf die speziellen  
20    Produktanforderungen einstellen zu können. Im Gegensatz zu Blähgraphit,  
der bislang als Standard-Intumeszenzmaterial eingesetzt wird, aber bei hohen  
Temperaturen oxidativen Abbrand zeigt, zeichnen sich die blähfähigen  
Schichtsilikate, wie Vermiculit, durch ihre hohe thermische Beständigkeit  
aus. In nativer Form besitzen diese blähfähigen Schichtsilikate aber nur ein  
25    mäßiges druckaufbauendes Expansionsverhalten, welches den Einsatz dieser  
Materialien im passiven Brandschutz stark einschränkt.

Die im Handel erhältlichen Schichtsilikate sind jedoch bedingt doch die ein-  
geschränkte Auswahl an eingelagerten Intercalat-Verbindungen (Gast-Verbin-  
30    dungen) in der Variation ihrer Expansionseigenschaften, namentlich ihres  
Expansionsvolumens und der Onset-Temperatur limitiert. Um jedoch flexibel  
auf die speziellen Produkthanforderungen, insbesondere im Bereich des passi-  
ven Brandschutzes reagieren zu können, sind expansionsfähige Schichtsili-  
kat-Intercalationsverbindungen notwendig, die eine höhere Variationsbreite  
35    und gezielte Einstellung ihrer Intumeszenzeigenschaften, insbesondere im  
Hinblick auf das Expansionsvolumen und dem Onset, das heißt die Tempera-  
tur beim Expansionsbeginn, zu ermöglichen.

- 1 Die Modifizierung von blähfähigen Schichtsilikaten durch Intercalation von  
Gastmolekülen ist bereits bekannt und erfolgt üblicherweise durch Disper-  
gieren der Silikatteilchen in einer Lösung der entsprechenden Gastverbin-  
dung. Als Gastmoleküle können sowohl anorganische Salze als auch organi-  
5 sche Verbindungen eingelagert werden. Die Onset-Temperatur der kommerzi-  
ell zur Verfügung stehenden Schichtsilikate liegt bei etwa 300°C.

So beschreibt das US-Patent 4,305,992 ein intumeszierendes Bahnmaterial  
mit stark verringertem negativem Expansionsverhalten, welches einen blähfä-  
10 higen Vermiculit mit einer Teilchengröße von etwa 0,1 mm bis 6 mm enthält,  
dessen Onset-Temperatur durch Kationenaustausch mit Ammoniumphos-  
phat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumacetat, Ammoniumhydroxid und Harn-  
stoff auf eine signifikant niedrigere Temperatur als die der herkömmlichen  
Vermiculite eingestellt worden ist.

15 Die US-Patentschrift 5,079,280 und die ihr entsprechende Europäische Pa-  
tentanmeldung 0 429 246 offenbaren bei niedriger Temperatur expandierba-  
ren Vermiculit und diesen enthaltende intumeszierende Bahnmaterialien. Die  
Expansionstemperatur wird in diesem Fall durch Intercalation einer Kalium-  
20 nitratlösung abgesenkt, wobei als Intercalationsverbindungen auch Ammoni-  
umnitrat, Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid angegeben aber als weniger  
wirksam herausgestellt werden.

25 Die US-Patentschrift 5,116,537 beschreibt ein Verfahren zur Erniedrigung  
der Onset-Temperatur und zur Verbesserung der Expansionseigenschaften  
von Vermiculit ebenfalls mit einer Kaliumnitratlösung.

Schließlich offenbart die US-Patentschrift 5,326,500 einen Vermiculit mit  
verbessertem Expansionsverhalten, durch Intercalation von Lithiumkationen,  
30 (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-ammoniumkationen, Allyl-ammoniumkationen oder Ammonium-  
(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl-carbonsäuren modifiziert worden sind.

Allerdings vermögen die nach diesem Stand der Technik erhaltenen blähfähi-  
gen Schichtsilikate nicht vollständig zu befriedigen, weil sich keine gezielte  
35 Abstimmung der Eigenschaften des intumeszierenden Brandschutzadditivs  
auf die jeweilige Bindemittelmatrix des Brandschutzmaterials erreichen läßt.  
Wie oben bereits ausgeführt worden ist, müssen beim passiven Brandschutz

1 schmelzende Metall- und Kunststoffrohre durch den Blähvorgang der Intu-  
meszenzmaterialien abgequetscht werden, um dadurch den durch den  
Schrumpfungsprozeß der Rohrdurchführungen entstehenden Hohlraum  
5 schnell wieder zu verschließen unter Ausbildung einer mechanisch stabilen  
und thermisch isolierenden Schutzschicht. Hierfür sind Intumeszenzmaterialien mit druckaufbauender Expansion erforderlich, bei denen der Expansionsprozeß trotz Widerstand beziehungsweise Gegendruck nicht abbricht, wie dies beispielsweise bei der chemischen Intumeszenz, die durch Reaktion von Kohlenstoff-Spendern (beispielsweise Stärke und Pentaerythrit), Säurespendern (beispielsweise Ammoniumpolyphosphat) und Treibmitteln (beispielsweise Melamin) der Fall ist.

Des weiteren darf der Expansionsprozeß erst dann einsetzen, wenn die Bindemittelmatrix der Brandschutz-Zusammensetzung erweicht ist, da sich erst  
15 dann eine synergistische Wirkung und die bestmögliche Effizienz der druckaufbauenden Expansion des blähfähigen Schichtsilikats erreichen läßt. Es ist daher erforderlich, über blähfähige Schichtsilikate zu verfügen, deren Eigenschaftsprofil bezüglich des Expansionsverhaltens gezielt und genauer eingestellt werden kann, wobei es insbesondere darauf ankommt, bei erhöhter Expansionsgeschwindigkeit die Onset-Temperaturen in der gewünschten Weise modifizieren zu können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, ein Verfahren anzugeben, mit dem es gelingt, native, blähfähige Schichtsilikate durch Einlagerung von Intercalatverbindungen derart zu modifizieren, daß sie ein erhöhtes Expansionsvolumen aufweisen und gleichzeitig eine Modifizierung der Onset-Temperatur ermöglichen.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß es möglich ist, durch einen Ionenaustausch des nativen und blähfähigen Schichtsilikats mit mindestens einem kationischen Tensid und durch Intercalation einer organischen Intercalatverbindung oder durch Intercalation bestimmter organischer Verbindungen in das nicht-ionenausgetauschte Schichtsilikat sowohl ein erhöhtes Expansionsvolumen des Materials zu erreichen als auch eine Modifizierung der Onset-Temperatur zu ermöglichen.

- 1 Gegenstand der Erfindung ist daher das Verfahren gemäß Anspruch 1. Die  
Unteransprüche betreffen bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungs-  
gegenstandes, die in dieser Weise erhaltenen Schichtsilikat-Intercalationsver-  
bindungen und deren Verwendung als intumeszierende Brandschutzadditive  
5 für die Herstellung von Flammschutz-Zusammensetzungen.

- Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Schichtsilikat-  
Intercalationsverbindungen mit erhöhtem Expansionsvolumen und/oder mo-  
difizierter Onset-Temperatur durch Einlagerung von Intercalatverbindungen  
10 in native, blähfähige Schichtsilikate, insbesondere nativem Vermiculit, wel-  
ches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das native Schichtsilikat einem  
Ionenaustausch mit mindestens einem kationischen Tensid unterwirft und  
gleichzeitig oder in einer weiteren Stufe mindestens eine organische Intercal-  
atverbindung in das Schichtsilikat einlagert, mit der Maßgabe, daß die Inter-  
calation von Dimethylformamid, Chloroform, Dimethylacetamid, Toluol und  
15 Dimethylsulfoxid auch ohne vorherigen Ionenaustausch erfolgen kann.

- Die hierin angesprochene Onset-Temperatur [°C] ist als die Temperatur defi-  
niert, bei der der thermische Expansionsprozeß des intumeszierenden Sys-  
tems, also hier der erfindungsgemäßen Schichtsilikat-Intercalationsverbin-  
dungen beginnt, das heißt die Temperatur zu Beginn des Expansionsvor-  
gangs. Die herkömmlichen und im Handel erhältlichen blähfähigen nativen  
Schichtsilikate, beispielsweise der in dem Beispiel 1 angesprochene native  
Vermiculit aus China, besitzt eine Onset-Temperatur von 320°C, wenn diese  
25 mit Hilfe der nachfolgend beschriebenen Vorrichtung und den angegebenen  
Meßbedingungen bestimmt wird.

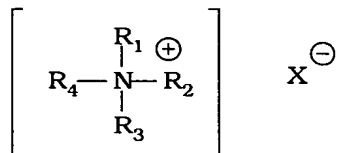
- Das Expansionsvolumen [%/mg] ist auf die Menge der Schichtsilikat-Intercal-  
ationsverbindung normiert und entspricht der Differenz zwischen dem An-  
fangsvolumen und dem Endvolumen der vollständig expandierten Schichtsili-  
kat-Intercalationsverbindung. Nähere Angaben zur Bestimmung dieser Para-  
meter finden sich im weiteren Verlauf der Beschreibung.

- Diese erfindungsgemäße Verfahrensweise ermöglicht im Vergleich zu nativem  
35 blähfähigem Vermiculit eine Erhöhung des Expansionsvolumens von 4% bis  
66% bei gleichzeitiger Möglichkeit der Variation der Onset-Temperatur gegen-  
über der Onset-Temperatur von 320°C von nativem blähfähigem Vermiculit

1 im Bereich von 179°C bis 376°C und damit eine wesentlich besseren Möglichkeit der Anpassung des Expansionsverhaltens des nativen Vermiculits an die zu erwartenden Einsatzbedingungen des angestrebten Anwendungszwecks.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verwendet man bei dem Ionenaustausch des nativen, blähfähigen Schichtsilikats als kationisches Tensid eine oberflächenaktive, quartäre Alkylammoniumverbindung. Besonders bevorzugt setzt man eine oberflächenaktive, quartäre Alkylammoniumverbindung der allgemeinen Formel

10



15

ein, in der  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Cycloalkylalkylgruppen, Alkenylgruppen, Arylgruppen, Arylalkylgruppen oder Alkylarylgruppen mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen und  $X^-$  ein Anion mit der Maßgabe bedeuten, daß mindestens eine der Gruppen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  12 bis 30, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen aufweist. Bei den Anionen  $X^-$  handelt es sich vorzugsweise um Halogenidanionen, namentlich Chloridanionen und/oder Bromidanionen aber auch Sulfat- und Sulfonat-Anionen.

25

Besonders bevorzugte oberflächenaktive, quartäre Alkylammoniumverbindungen sind die gegebenenfalls substituierten  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Alkyl-tri- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-ammoniumsalze,  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Dialkyl-di- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-ammoniumsalze,  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Trialkyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-ammoniumsalze und/oder  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Tetraalkyl-ammoniumsalze. Besonders bevorzugte Verbindungen dieser Art sind Decyl-trimethylammoniumhalogenid, Dodecyl-trimethylammoniumhalogenid, Tetradecyl-trimethylammoniumhalogenid, Octadecyl-trimethylammoniumhalogenid und/oder Tridecylammoniumhalogenid, wobei vorzugsweise die Chloride oder Bromide dieser Verbindungen eingesetzt werden.

35



1 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird gemäß der ersten Ausführungs-  
form das in dieser Weise durch den Ionenaustausch mit dem kationischen  
Tensid erhaltene Schichtsilikat gleichzeitig oder in einer weiteren Stufe mit  
5 einer organischen Intercalatverbindung behandelt, vorzugsweise mindestens  
einer Verbindung ausgewählt aus der einwertige und mehrwertige, aliphati-  
sche und aromatische Alkohole, Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren und  
deren Alkali- oder Ammoniumsalze und Amide, organische Chelatbildner und  
organische Lösungsmittel umfassenden Gruppe.

10 Erfindungsgemäß verwendet man als Alkohol vorzugsweise eine Verbindung  
der allgemeinen Formel ROH oder  $R(OH)_2$  und als Mono- oder Dicarbonsäure  
eine Verbindung der allgemeinen Formel RCOOH oder  $R(COOH)_2$ , in denen R  
eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe,  
Cycloalkylgruppe, Cycloalkylalkylgruppe, Alkenylgruppe, Arylgruppe, Aryl-  
15 alkylgruppe oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 14 C-At-  
omen bedeutet.

Besonders bevorzugte organische Intercalatverbindungen sind Methanol,  
Ethanol, 2-Propanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Benzylalkohol, 1-Decanol,  
20 Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Ameisensäure, Essig-  
säure, Hexansäure, Adipinsäure, Malonsäure, Gluconsäure, Glykolsäure,  
Milchsäure, Glyoxylsäure, Trifluoressigsäure, Dimethylmalonat, Diethylmalo-  
nat, Salicylsäuremethylester, Malonsäurediamid, Dimethylformamid, Dime-  
thylsulfoxid, Nitromethan, Aceton, Tetrahydrofuran, Chloroform, Diethylether,  
25 Diphenylether, Toluol, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und/oder deren  
Metallkomplexe, insbesondere den Mg-EDTA-Komplex und/oder den Cu-  
EDTA-Komplex einlagert.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man als or-  
30 ganische Intercalatverbindung Ethanol, Essigsäure, Citronensäure, Malon-  
säure, Gluconsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure oder  
die Alkalimetallsalze und Amide dieser Carbonsäuren, Harnstoff und/oder Di-  
methylformamid.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorzugsweise in der Weise durchge-  
führt werden, daß man in einem ersten Schritt den Ionenaustausch durch Be-  
handeln des nativen, blähfähigen Schichtsilikats mit mindestens einem katio-

1 nischen Tensid bewirkt und in einem zweiten Schritt eine Behandlung mit der  
mindestens einen organischen Intercalatverbindung durchführt.

5 Vorzugsweise suspendiert man hierzu das native Schichtsilikat in einer Lö-  
sung des kationischen Tensids in einem geeigneten Lösungsmittel, bewirkt die  
Intercalation, gegebenenfalls unter Erhitzen, trennt das ionenausgetauschte  
Schichtsilikat aus der Suspension ab, wäscht und trocknet es gegebenenfalls  
und intercaliert dann die organische Intercalatverbindung gegebenenfalls aus  
10 einer Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel in das ionenausgetauschte  
Schichtsilikat, wonach man die Schichtsilikat-Intercalationsverbindung aus  
der Suspension abtrennt, wäscht und gegebenenfalls trocknet.

15 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung bewirkt man den Io-  
nenaustausch mit dem kationischen Tensid und die Einlagerung der organi-  
schen Intercalatverbindung in das native Schichtsilikat in einem Schritt.  
Hierzu setzt man das kationische Tensid und die organische Intercalatverbin-  
dung vorzugsweise in Form einer Mischung mit dem in der Schichtsilikat-In-  
tercalationsverbindung angestrebten Mischungsverhältnis ein.

20 In diesem Fall ist es bevorzugt, daß man das native Schichtsilikat in einer Lö-  
sung des kationischen Tensids und der organischen Intercalatverbindung in  
einem geeigneten Lösungsmittel suspendiert, den gleichzeitigen Ionenaus-  
tausch und die Intercalation gegebenenfalls unter Erhitzen bewirkt und die  
erhaltene Schichtsilikat-Intercalationsverbindung aus der Suspension ab-  
25 trennt, wäscht und gegebenenfalls trocknet.

Bei beiden Verfahrensweisen ist es bevorzugt, die organischen Intercalatver-  
bindungen durch Austausch des Zwischenschichtwassers des Schichtsilikats  
einzulagern.

30 Erfindungsgemäß verwendet man vorzugsweise als natives, blähfähiges  
Schichtsilikat Vermiculit, Hydrobiotit und/oder Chlorit-Vermiculit mit einem  
mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 mm bis 10 mm, vorzugsweise 0,3 mm  
bis 1,0 mm.

35 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren setzt man als Lösungsmittel vorzugs-  
weise Wasser, einen aliphatischen oder aromatischen Alkohol, einen Ether, ei-

- 1      nen Ester, ein Alkan, ein Cycloalkan, ein aromatisches Lösungsmittel und/  
oder ein Amin ein.

- 5      Weiterhin ist es bevorzugt, bei einer Konzentration des kationischen Tensids  
beziehungsweise der organischen Intercalatverbindung in der Lösung von  
0,01 Mol/l bis 5,0 Mol/l, vorzugsweise 0,1 Mol/l bis 1,0 Mol/l zu arbeiten.

- 10     Die Ionenaustauschreaktion beziehungsweise die Intercalationsreaktion wer-  
den mit Vorteil bei einer Temperatur im Bereich von 10°C bis 150°C, vorzugs-  
weise 25°C bis 60°C und insbesondere bei Raumtemperatur bei einer Reakti-  
onszeit von 0,5 bis 144 Stunden, vorzugsweise 10 bis 36 Stunden durchge-  
führt.

- 15     Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Schichtsilikat-Interca-  
lationsverbindung wird vorzugsweise durch Filtration oder Dekantieren aus  
der Suspension abgetrennt, mit einigen Millilitern des verwendeten Lösungs-  
mittels gewaschen und dann gegebenenfalls getrocknet. Die Trocknung kann  
dabei bei Raumtemperatur, im Vakuum oder im Trockenschrank bei Raum-  
temperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen. Vorzugsweise arbeitet man  
20     im Trockenschrank während 1 Stunde bis 12 Stunden bei 60°C bis 80°C.

- 25     Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach der oben beschriebenen  
Verfahrensweise erhältlichen Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen sowie  
deren Verwendung als Intumeszenzmaterial, welches als solches als intumes-  
zierendes Brandschutzadditiv und/oderin geblähter Form als Additiv für die  
Herstellung von Flamschutz-Materialien, sowie für die Herstellung von  
hochtemperaturbeständigen Isolations- und Dämmplatten und Dichtungen  
eingesetzt werden kann, insbesondere für Brandschutz-Abdichtungen von  
Durchbrüchen, Durchführungen und sonstigen Öffnungen in Wänden, Böden  
30     und/oder Decken von Gebäuden. Hierzu bringt man diese Schichtsilikat-In-  
tercalationsverbindungen in üblicher Weise in die für solche Anwendungszwe-  
cke eingesetzten Matrixmaterialien ein und zwar in den für den angestrebten  
Expansionseffekt notwendigen Mengen.

- 35     Die oben angesprochene und in den nachfolgenden Beispielen angegebenen  
Parameter Expansionsvolumen und Onset-Temperatur der erfindungsgemäß  
erhältlichen Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen werden durch thermo-

1 mechanische Analyse (TMA) gemessen. Bei der thermomechanischen Analyse  
(TMA) werden Dimensionsänderungen der Schichtsilikat-Intercalationsverbin-  
dungen als Funktion der Temperatur und der Zeit gemessen. Hierzu wird die  
5 Probe auf einen Probenträger aufgebracht und die Dimensionsänderung der  
Probe mit Hilfe einer Messsonde in Abhängigkeit von der Aufheiztemperatur  
gemessen und aufgezeichnet. Hierzu wird die plättchenförmige Probe aus der  
Schichtsilikat-Intercalationsverbindung in einen Korundtiegel eingebracht,  
der mit einem Stahltiegel abgedeckt wird. Dieser Stahltiegel gewährleistet bei  
der Ausdehnung der Probe die ruckfreie Übertragung der Dimensionsände-  
10 rung der Probe auf die Messsonde, welche mit der Oberseite des Stahltiegels  
in mechanischem Kontakt steht und mit einer einstellbaren Auflast beauf-  
schlagt werden kann.

Bei der Durchführung der Bestimmung des Expansionsverhaltens unter An-  
15 wendung dieser Meßeinrichtung wurden die folgenden Bedingungen eingehal-  
ten:

Vorrichtung:	TMA/SDTA840; Firma Mettler-Toledo, Gießen, DE
Temperaturprogramm:	Dynamischer Modus (mit vorgeschalteter iso- 20 thermer Phase während 5 Minuten bei 25°C)
Aufheizrate:	20°C /min
Temperaturbereich:	25°C bis 1100°C
Analysengas:	Synthetische Luft
Flußrate:	60 ml /min
25 Auflast:	0,06 N
Probengefäß:	150 µl Korundtiegel + 150µl Stahltiegel (als Deckel

Als Ergebnis der in dieser Weise durchgeführten thermomechanischen Analy-  
30 se erhält man die in der

**Figur 1** der beigefügten Zeichnung dargestellte TMA-Kurve  
einer Silikat-Intercalationsverbindung.

35 Wie in dieser Figur 1 dargestellt ist, stellt die Onset-Temperatur [°C] mathe-  
matisch den Schnittpunkt der Basislinie vor der Längenänderung der Probe  
mit der Wendetangente der Expansionskurve dar.

1 Das Expansionsvolumen entspricht der horizontalen Stufe zwischen der Basislinie und dem Maximum der Kurve. Es gibt die Ausdehnung der Substanz [%] wieder. Da bei diesen Messungen das Volumen von der eingewogenen Substanzmenge abhängig ist, wird das Expansionsvolumen auf die Einwaage  
5 normiert. Als Einheit ergibt sich das Expansionsvolumen (Ausdehnung) in [%/mg].

Sämtliche Messungen der Parameter, die in den nachfolgenden Beispielen angegeben sind, erfolgten mit Schichtsilikat-Proben vergleichbarer Teilchengröße  
10 im Bereich von 0,3 bis 1,0 mm. Dies wurde durch Sieben der jeweiligen Schichtsilikat-Typen gewährleistet.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäß erhältlichen Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen als intumeszierendes Brandschutzadditiv ist je nach Anwendung eine niedrigere oder höhere Onset-Temperatur erforderlich bei vorzugsweise einem durchwegs erhöhtem Expansionsvolumen, welche Eigenschaften auf das Schmelzverhalten der Kabel- und Rohrdurchführungen abgestimmt werden müssen. Erfindungsgemäß wird es ohne weiteres möglich, den Beginn der Expansion der Schichtsilikat-Intercalationsverbindung genau  
20 auf das Einsatzgebiet abzustimmen, und in dieser Weise eine höhere Variabilität der Intumeszenzmaterialien für den passiven Brandschutz zu erreichen.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen expandieren beim Erhitzen auf die Onset-Temperatur, welche entweder gezielt  
25 in einem Ofen durchgeführt werden kann zur Herstellung entsprechend expandierter Produkte oder beim Vorliegen anderer Heizquellen, wie Feuer, Lichtbestrahlung oder elektrischer Impulse, wobei dies auch namentlich dann der Fall ist, wenn die Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen in eine Bindemittelmatrix eingebettet werden unter Bildung einer Brandschutz-Dichtmasse. Dabei ist festzuhalten, daß die erfindungsgemäß hergestellten Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen auch unter Auflast expandieren und damit sehr starke Expansionskräfte freizusetzen vermögen, was insbesondere für ihren Einsatz als Intumeszenzmaterial von Bedeutung ist.

35 Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

**1 BEISPIEL 1 (Vergleich)**

Dieses Beispiel verdeutlicht lediglich die analytische Durchführung der Bestimmung der Onset-Temperatur und des Expansionsvolumens anhand von nativem handelsüblichem Vermiculit aus China.

In einen 150  $\mu$ l Korundtiegel werden 20 mg kommerziellen nativen Vermiculits eingewogen und mit einem 150  $\mu$ l Stahltiegel als Deckel abgedeckt, um eine gleichmäßige Kraftverteilung der Auflast von 0,06 N zu erreichen. Hierbei sollte das Stahltiegelchen noch weit genug in den Korundtiegel eintauchen, um eine hinreichend gute Stabilität der gesamten Einrichtung zu garantieren. Anschließend wird die Probenanordnung so auf den Probentisch der TMA-Vorrichtung aufgebracht, daß die Meßsonde (Quarzglasbügel) mittig im Kontakt mit dem Boden des Stahltiegels steht. Auf diese Weise ist garantiert, daß jede Längenänderung der Probe störungsfrei von der Meßsonde aufgenommen wird. Die Probe wird bei einer konstanten Auflast von 0,06 N beschwert und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20°C/min auf 1100°C erhitzt. Gemessen wird die Längenänderung als Funktion der Temperatur.

Es zeigt sich anhand der ermittelten Kurve, daß die thermische Expansion des nativen Vermiculits bei 320°C beginnt, was der Onset-Temperatur entspricht, und daß sich ein Expansionsvolumen von 14,8 [%/mg] ergibt.

**BEISPIEL 2**

Intercalation von Ethylenglykol in Vermiculit nach dem Ionenaustausch mit Decyl-trimethylammoniumbromid.

In einem 100 ml Becherglas rührt man 3 g (0,05 Mol) nativen Vermiculit in 10 ml einer 0,1 molaren wässrigen Lösung von Decyl-trimethylammoniumbromid ein und läßt das kationische Tensid während 48 Stunden einwirken.

Die Aufarbeitung erfolgt durch Abdekantieren der überstehenden Lösung und Waschen mit einigen Millilitern Wasser. Anschließend versetzt man in einem 50 ml Becherglas den in dieser Weise ionenausgetauschten Vermiculit mit 10 ml Ethylenglykol. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden wird die über-

- 1 stehende Lösung abdekantiert und der Rückstand bei 60°C während 6 Stunden getrocknet.

- Die TMA-Analyse ergab eine Onset-Temperatur von 296°C und ein normiertes  
5 Expansionsvolumen von 18,5 [%/mg].

### BEISPIEL 3

- 10 Intercalation von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) in mit Decyl-trimethyl-ammoniumbromid ionenausgetauschtem Vermiculit.

- Man bringt 3 g (0,05 Mol) Vermiculit in 20 ml einer wässrigen Lösung ein, die 0,01 Mol Decyl-trimethylammoniumbromid und 0,05 Mol EDTA enthält und läßt dieses Reaktionsgemisch während 72 Stunden einwirken. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abdekantieren der überstehenden Lösung, portionsweises  
15 Waschen mit 100 ml Wasser und nachfolgendem 6-stündigem Trocknen bei 60°C.

- Die TMA-Analyse ergab eine Onset-Temperatur von 248°C und ein normiertes  
20 Expansionsvolumen von 20,8 [%/mg].

### BEISPIEL 4

- 25 Intercalation von Ethylendiamintetraessigsäure in ionenausgetauschtem Vermiculit.

- Man behandelt in einem 100 ml Becherglas 3 g (0,05 Mol) nativen Vermiculit mit 10 ml einer 0,1 molaren Lösung von Decyl-trimethylammoniumbromid. Man trennt das Material ab, wäscht mit Wasser und versetzt das erhaltene  
30 Produkt anschließend mit 10 ml einer 0,1 molaren wässrigen Lösung von Ethylendiamintetraessigsäure. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden dekantiert man die überstehende Lösung ab, wäscht mit einigen Millilitern Wasser und trocknet den Rückstand während 6 Stunden bei 60°C.

- 35 Die TMA-Analyse ergab eine Onset-Temperatur von 179°C und ein normiertes Expansionsvolumen von 22,8 [%/mg].

- 1 In gleicher Weise wurde die Intercalation von weiteren organischen Verbindungen in mit einem kationischen Tensid ionenausgetauschten Vermiculit durchgeführt. Die hierbei eingesetzten Materialien und die Onset-Temperatur und das Expansionsvolumen der erhaltenen Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Typ Wirt	Intercalat	Onset-Temperatur [°C]	Expansionsvolumen, normiert [%/mg]
Nativer Vermiculit	--- (Vergleich)	320	14,8
C10NBr*	EDTA	179	22,8
C14NBr**	Gluconsäure-Natriumsalz	191	18,4
C10NBr	Gluconsäure-Natriumsalz	198	18,3
C14NBr	EDTA	218	20,3
C10NBr	Essigsäure	273	15,5
C10NBr	DMF	273	24,6
C14NBr	DMF	280	22,9
C12NBr	DMF	281	25,1
C14NBr	Ethanol	291	18,1
C10NBr	Ethylenglykol	296	18,5
C10NBr	Harnstoff	300	16,6
C10NBr	Ethanol	311	16,6
C14NBr	Ethylenglykol	333	19,0
C14NBr	Harnstoff	348	22,3
C14NBr	Essigsäure	354	18,2
C10NBr	Malonsäurediamid	358	16,6
C14NBr	Malonsäurediamid	376	15,5
Nativer Vermiculit	C10NBr/EDTA (1:10)	245	21,6
Nativer Vermiculit	C10NBr/EDTA (1:05)	248	20,8
Nativer Vermiculit	C10NBr/EDTA (1:1)	265	21,2
Nativer Vermiculit	C10NBr/EDTA (1:06)	268	21,4
Nativer Vermiculit	C10NBr/EDTA (1:03)	281	22,6

\* C10NBr = Decyl-trimethylammoniumbromid

\*\* C14NBr = Tetradecyl-trimethylammoniumbromid



- 1 Aus der obigen Tabelle 1 läßt sich erkennen, daß es ohne weiteres möglich  
ist, in Abhängigkeit von der Art der Reaktionsteilnehmer die Onset-Tempera-  
tur und das Expansionsvolumen des nativen Vermiculits in der gewünschten  
Weise gezielt einzustellen.

5

**BEISPIEL 5**

- Das folgende Beispiel verdeutlicht die weitere Alternative des erfindungsge-  
mäßigen Verfahrens, gemäß dem Dimethylformamid (DMF), Chloroform, Toluol,  
10 Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid (DMSO) als organische Verbindungen  
ohne vorausgehenden Ionenaustausch in das native, blähfähige Schichtsilikat  
eingelagert werden.

**Intercalation von Dimethylformamid in Vermiculit**

15

- Man benetzt 3 g (0,05 Mol) nativen Vermiculit vollständig mit 10 ml Dime-  
thylformamid und läßt die organische Verbindung während maximal 5 Minu-  
ten einwirken. Die Aufarbeitung erfolgt direkt anschließend durch Abfiltrie-  
ren oder Abdekantieren und Trocknen. Auf den Reinigungsschritt durch Wa-  
schen mit Lösungsmittel kann verzichtet werden.

20

Die TMA-Analyse ergab eine Onset-Temperatur von 281°C und ein normiertes  
Expansionsvolumen von 26,5[%/mg].

- 25 In gleicher Weise mit Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid und Toluol behan-  
delter nativer Vermiculit ergibt Vermiculit-Intercalationsverbindungen mit  
den in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen Onset-Temperaturen und  
Expansionsvolumina.

30

**Tabelle 2**

35

Typ Wirt	Intercalat	Onset-Temperatur [°C]	Expansions- volumen, normiert [%/mg]
Nativer Vermiculit	DMSO	267	16,6
Nativer Vermiculit	DMF	274	26,5
Nativer Vermiculit	Dimethylacetamid	284	20,7
Nativer Vermiculit	Toluol	296	17,4

- 1 Auch die obige Tabelle 2 läßt erkennen, daß es mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahrensweise möglich ist, die Onset-Temperatur und das Expansionsvolumen von nativem Vermiculit in der gewünschten Weise einzustellen.

5

10

15

20

25

30

35

1

**Patentansprüche**

5

10

1. Verfahren zur Herstellung von Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen mit erhöhtem Expansionsvolumen und/oder modifizierter Onset-Temperatur durch Einlagerung von Intercalatverbindungen in native, blähfähige Schichtsilikate, insbesondere nativen Vermiculit, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das native Schichtsilikat einem Ionenaustausch mit mindesten einem kationischen Tensid unterwirft und gleichzeitig oder in einer weiteren Stufe mindestens eine organische Intercalatverbindung in das Schichtsilikat einlagert, mit der Maßgabe, daß die Intercalation von Dimethylformamid, Chloroform, Dimethylacetamid, Toluol und Dimethylsulfoxid auch ohne vorherigen Ionenaustausch erfolgen kann.

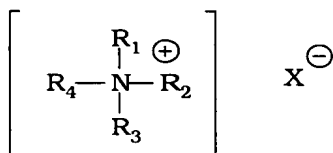
15

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als kationisches Tensid eine oberflächenaktive, quartäre Alkylammoniumverbindung einsetzt.

20

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als kationisches Tensid eine oberflächenaktive, quartäre Alkylammoniumverbindung der allgemeinen Formel

25



30

in der  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Cycloalkylalkylgruppen, Alkenylgruppen, Arylgruppen, Arylalkylgruppen oder Alkylarylgruppen mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen und  $X^-$  ein Anion mit der Maßgabe bedeuten, daß mindestens eine der Gruppen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  12 bis 30, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen aufweist, einsetzt.

35

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als oberflächenaktive, quartäre Alkylammoniumverbindung ein gegebenenfalls

- 1 substituiertes C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-tri-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-ammoniumsalz, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Dialkyl-di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-ammoniumsalz, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Trialkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-ammoniumsalz und/oder C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Tetraalkyl-ammoniumsalz verwendet.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als oberflächenaktive quartäre Ammoniumverbindung ein Decyl-trimethylammoniumhalogenid, Dodecyl-trimethylammoniumhalogenid, Tetradecyl-trimethylammoniumhalogenid, Octadecyl-trimethylammoniumhalogenid und/oder Tridecylammoniumhalogenid, vorzugsweise die Chloride oder Bromide dieser
- 10 Verbindungen einsetzt.
6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als organische Intercalatverbindung mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der einwertige und mehrwertige, ali-
- 15 phatische und aromatische Alkohole, Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren und deren Alkali- oder Ammoniumsalze und Amide, organische Chelatbildner und organische Lösungsmittel umfassenden Gruppe verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Al-
- 20 kohol eine Verbindung der allgemeinen Formel ROH oder R(OH)<sub>2</sub> und als Mono- oder Dicarbonsäure eine Verbindung der allgemeinen Formel RCOOH oder R(COOH)<sub>2</sub> einsetzt, in denen R eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Cycloalkylalkylgruppe, Alkenylgruppe, Arylgruppe, Arylalkylgruppe oder Alkylarylgruppe mit 1 bis
- 25 30, vorzugsweise 1 bis 14 C-Atomen bedeutet.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als organische Intercalatverbindung Me-
- 30 thanol, Ethanol, 2-Propanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Benzylalkohol, 1-Decanol, Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Ameisensäure, Essigsäure, Hexansäure, Adipinsäure, Malonsäure, Gluconsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Glyoxylsäure, Trifluoressigsäure, Dimethylmalonat, Diethylmalonat, Salicylsäuremethylester, Malonsäurediamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Nitromethan, Aceton, Tetrahydrofuran, Chloroform,
- 35 Diethylether, Diphenylether, Toluol, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und/oder deren Metallkomplexe, insbesondere den Mg-EDTA-Komplex und/oder den Cu-EDTA-Komplex einlagert.

1 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als In-  
tercalatverbindung Ethanol, Essigsäure, Citronensäure, Malonsäure, Glucon-  
säure, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure oder die Alkalime-  
tallsalze und Amide dieser Carbonsäuren, Harnstoff und/oder Dimethylfor-  
5 mamid einlagert.

10 10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **da-  
durch gekennzeichnet**, daß man in einem ersten Schritt den Ionenaustausch  
durch Behandeln des native Schichtsilikats mit dem mindestens einen katio-  
nischen Tensid bewirkt und in einem zweiten Schritt eine Behandlung mit der  
mindestens einer organischen Intercalatverbindung durchführt.

15 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das  
native Schichtsilikat in einer Lösung des kationischen Tensids in einem geeig-  
neten Lösungsmittel suspendiert, die Intercalation gegebenenfalls unter Er-  
hitzen bewirkt, das ionenausgetauschte Schichtsilikat aus der Suspension ab-  
trennt, gegebenenfalls wäscht und trocknet, dann die organische Intercalat-  
verbindung gegebenenfalls aus einer Lösung in einem geeigneten Lösungsmit-  
tel in das ionenausgetauschte Schichtsilikat intercaliert und die erhaltene  
20 Schichtsilikat-Intercalationsverbindung aus der Suspension abtrennt, wäscht  
und gegebenenfalls trocknet.

25 12. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **da-  
durch gekennzeichnet**, daß man den Ionenaustausch mit dem kationischen  
Tensid und die Einlagerung der organischen Intercalatverbindung in das nati-  
ve Schichtsilikat in einem Schritt durchführt.

30 13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das  
kationische Tensid und die organische Intercalatverbindung in Form einer Mi-  
schung mit dem in der Schichtsilikat-Intercalationsverbindung angestrebten  
Mischungsverhältnis einsetzt.

35 14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das  
native Schichtsilikat in einer Lösung des kationischen Tensids und der orga-  
nischen Intercalatverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel suspendiert,  
den gleichzeitigen Ionenaustausch und Intercalation gegebenenfalls unter Er-

- 1 hitzen bewirkt und die erhaltene Schichtsilikat-Intercalationsverbindung aus der Suspension abtrennt, wäscht und gegebenenfalls trocknet.
- 5 15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die organischen Intercalatverbindungen durch Austausch des Zwischenschichtwassers des Schichtsilikats einlagert.
- 10 16. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als natives blähfähiges Schichtsilikat Vermiculit, Hydrobiotit und/oder Chlorit-Vermiculit mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 mm bis 10 mm, vorzugsweise 0,3 mm bis 1,0 mm einsetzt.
- 15 17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Lösungsmittel Wasser, ein aliphatischer oder aromatischer Alkohol, ein Ether, ein Ester, ein Alkan, ein Cycloalkan, ein aromatisches Lösungsmittel und/oder ein Amin verwendet wird.
- 20 18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer Konzentration des kationischen Tensids bzw. der organischen Intercalatverbindung in der Lösung von 0,01 Mol/l bis 5,0 Mol/l, vorzugsweise 0,1 Mol/l bis 1,0 Mol/l gearbeitet wird.
- 25 19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ionenaustauschreaktion bzw. die Intercalationsreaktion bei einer Temperatur von 10°C bis 150°C, vorzugsweise 25°C bis 60°C durchgeführt wird.
- 30 20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ionenaustauschreaktion bzw. die Intercalationsreaktion während einer Reaktionszeit von 0,5 bis 144 Stunden, vorzugsweise 10 bis 36 Stunden durchgeführt wird.
- 35 21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schichtsilikat-Intercalationsverbindung durch Filtration oder Dekantieren aus der Suspension abgetrennt, mit einigen Millilitern

1 des verwendeten Lösungsmittels gewaschen und dann gegebenenfalls getrock-  
net wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21 **dadurch gekennzeichnet**, daß das Trock-  
5 nen bei Raumtemperatur, im Vakuum oder im Trockenschrank bei erhöhter  
Temperatur erfolgt.

23. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Trock-  
nen im Trockenschrank während 1 Stunde bis 12 Stunden bei 60 bis 80°C er-  
10 folgt.

24. Schichtsilikat-Intercalationsverbindung erhältlich nach mindesten ei-  
nem der Ansprüche 1 bis 23.

15 25. Verwendung der mit dem Verfahren nach mindestens einem der Ansprü-  
che 1 bis 23 erhältlichen Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen als Intu-  
meszenzmaterial, welches als intumeszierendes Brandschutzadditiv und/ode-  
rin geblähter Form als Additiv für die Herstellung von Flammenschutz-Materia-  
lien, sowie für die Herstellung von hochtemperaturbeständigen Isolations-  
20 und Dämmplatten und Dichtungen, insbesondere für Brandschutz-Abdich-  
tungen von Durchbrüchen, Durchführungen und sonstigen Öffnungen in  
Wänden, Böden und/oder Decken von Gebäuden eingesetzt werden kann.

25

30

35

1

**Zusammenfassung**

5

**Verfahren zur Herstellung von Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen, die dabei erhaltenen Intercalationsverbindungen und deren Verwendung**

10

15

20

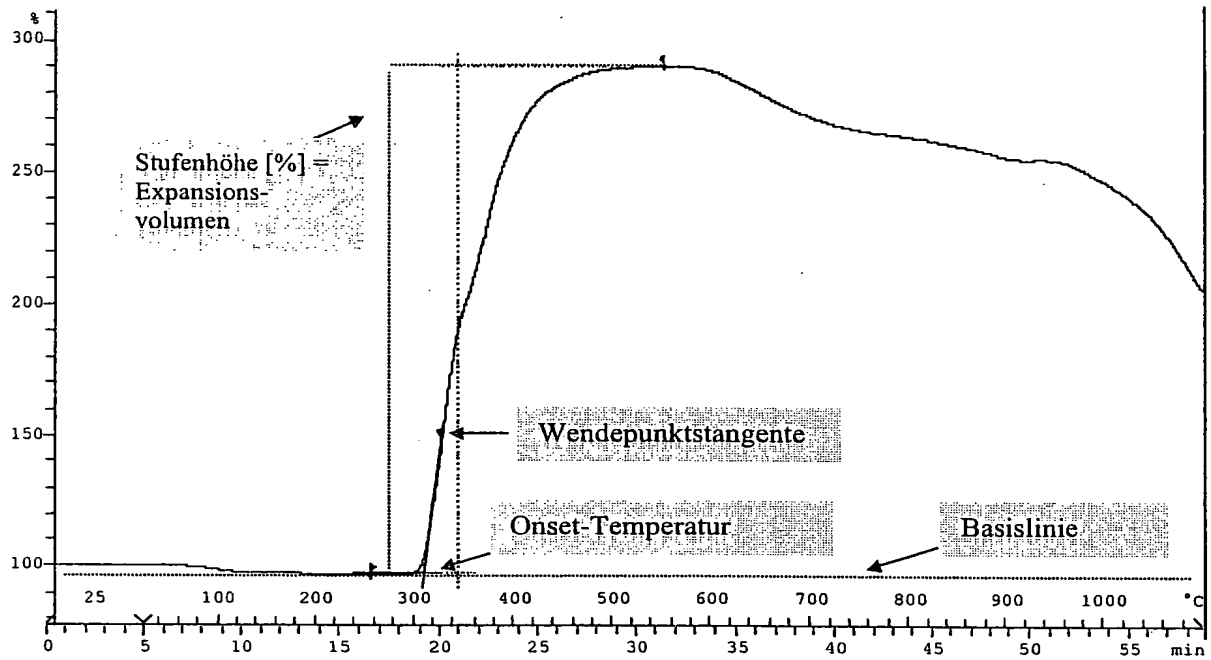
25

30

35

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen mit erhöhtem Expansionsvolumen und/oder modifizierter Onset-Temperatur durch Einlagerung von Intercalatverbindungen in native, blähfähige Schichtsilikate, insbesondere nativen Vermiculit, welches darin besteht, daß man das native Schichtsilikat einem Ionenaustausch mit mindestens einem kationischen Tensid unterwirft und gleichzeitig oder in einer weiteren Stufe mindestens eine organische Intercalatverbindung in das Schichtsilikat einlagert, mit der Maßgabe, daß die Intercalation von Dimethylformamid, Chloroform, Dimethylacetamid, Toluol und Dimethylsulfoxid auch ohne vorherigen Ionenaustausch erfolgen kann, die hierbei erhaltenen modifizierten Schichtsilikat-Intercalationsverbindungen und deren Verwendung als Intumeszenzmaterial, welches als intumeszierendes Brandschutzadditiv und/oder in geblähter Form als Additiv für die Herstellung von Flammenschutz-Materialien, sowie für die Herstellung von hochtemperaturbeständigen Isolations- und Dämmplatten und Dichtungen, insbesondere für Brandschutz-Abdichtungen von Durchbrüchen, Durchführungen und sonstigen Öffnungen in Wänden, Böden und/oder Decken von Gebäuden eingesetzt werden kann.





**Fig. 1**